

# Die Reaktion von Cyanurchlorid mit Dimethylformamid

Von Dr. H. GOLD

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

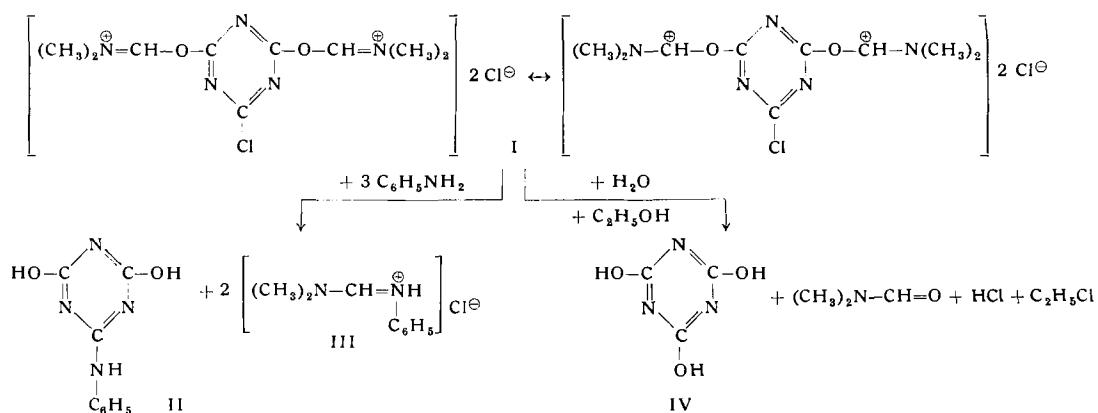
Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyanurchlorid reagiert bei Raumtemperatur mit Dimethylformamid unter Bildung einer Additionsverbindung vom Vilsmeier-Haak-Typ. Bei der weiteren Umsetzung mit Dimethylformamid entstehen aus dieser Additionsverbindung unter Eliminierung von 3 Mol  $\text{CO}_2$  und Spaltung des Cyanurringes 3 Mol des bisher unbekannten 3-Dimethylamino-2-azaprop-2-en-1-ylidendimethylammoniumchlorids,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ , das als Azaisologes des zuerst von W. T. Simpson dargestellten N-Methyl-[2-dimethylaminovinyl]-formimin-methojodids  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus}\text{J}^{\ominus}$ , aufzufassen ist. Die Konstitution dieses Salzes konnte durch Spaltungsreaktionen und unabhängige Synthesen, sowie durch UV- und IR-Spektrum sichergestellt werden.

Mit anderen Formylverbindungen sekundärer Amine reagiert Cyanurchlorid in analoger Weise. Die auf diesem Wege gewonnenen Aminoazapropenylidenammoniumsalze sind geeignete Zwischenprodukte, aus monosubstituierten Hydrazinen oder aus Amidinen durch Angliederung von  $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}^-$  Triazole bzw. Triazine aufzubauen; z.B. 2-Phenyl-1,3,5-triazin aus Benzamidin.

2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Cyanurchlorid, ist ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Triazin-Derivaten<sup>1)</sup>. Soweit es sich nicht um den Austausch der Chloratome gegen andere Atome oder Atomgruppen handelt, ist Cyanurchlorid gegen chemische Agentien beständig. Lediglich durch konzentrierte Schwefelsäure wird es bei 150 °C vollständig zu  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gespalten<sup>2)</sup>.

Überläßt man eine Lösung von Cyanurchlorid in der dreifachen Gewichtsmenge Dimethylformamid sich selbst, so scheidet sich innerhalb weniger Minuten ein farbloses, kristallisiertes Produkt ab. Nach etwa 30 Minuten geht dieses unter starker  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und Temperaturerhöhung wieder in Lösung, und nach beendeter Gasentwicklung erstarrt die dickflüssige, meist noch heiße Masse zum Kristallkuchen eines farblosen Salzes der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ , das keinen Triazinring mehr enthält.



Als Trichlorid der Cyanursäure bildet Cyanurchlorid analog anderen Säurechloriden mit Dimethylformamid ein Additionsprodukt nach Art eines Vilsmeier-Haak-Adduktes<sup>3)</sup>. Dieses ist in Dimethylformamid schwer löslich und stellt den zunächst beobachteten Niederschlag dar. Seine Bildung ist nur mäßig exotherm. Verglichen mit anderen Additionsprodukten der gleichen Art besitzt dieses Addukt eine bemerkenswerte Stabilität und chemische Eigenschaften, deren nähere Untersuchung interessant und lohnenswert erschien.

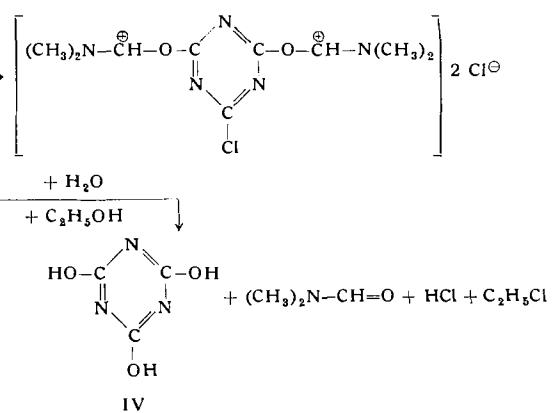
<sup>1)</sup> E. M. Smolin u. L. Rapoport: *s-Triazines and Derivates*, in A. Weissberger: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Interscience Publishers, New York-London 1959.

<sup>2)</sup> P. Klar, J. prakt. Chem. 34, 152 [1886]; H. Fierz-David u. M. Matter, J. Soc. Dyers Colourists 53, 424 [1937].

<sup>3)</sup> A. Vilsmeier u. A. Haak, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 [1927]; H. H. Bossard, R. Mory, M. Schmidt u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1653 [1959].

## Struktur

Diesem Addukt, das aus 1 Molekül Cyanurchlorid und 2 Molekülen Dimethylformamid besteht, kann die Konstitution I zugeschrieben werden. Sie ergibt sich schon aus der Analogie zu der von H. Bredereck und Mitarbeitern<sup>4)</sup> bewiesenen Struktur der Addukte aus N-substituierten Methyformamiden und Phosphoroxychlorid<sup>5)</sup>. Mit Anilin liefert I in der von H. Bredereck<sup>4)</sup> beschriebenen Weise N,N-Dimethyl-N'-phenyl-formamidiniumchlorid (III) und 2-Phenylamino-4,6-dihydroxy-1,3,5-triazin (II)<sup>6)</sup>. Ein weiterer Beweis für das Vorliegen des Triazinringes ergab sich aus der Umsetzung des Adduktes I mit Wasser und mit Äthylalkohol. Bei dieser exotherm verlaufenden Reaktion bildet sich jeweils Cyanursäure (IV) in quantitativer Ausbeute neben Dimethylformamid und  $\text{HCl}$  bzw. Äthylchlorid.



Das aus dem Addukt I im weiteren Reaktionsverlauf mit Dimethylformamid unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung entstehende Endprodukt der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$  hat ausgesprochenen Salzcharakter. Es ist in Wasser mit neutraler Reaktion und in Alkoholen sehr leicht löslich, läßt sich aus Pyridin, Äthylchlorid oder Chlorbenzol in Form großer Prismen kristallisieren und ist durch den Schmelzpunkt, insbesondere durch den Schmelzpunkt des Pikrats, charakterisierbar. Auf Grund der Zusammensetzung, der Menge an gebildetem  $\text{CO}_2$  und der Tatsache, daß die Umsetzung von Cyanurchlorid mit Dimethylformamid nahezu quantitativ unter Bildung von nur einem Produkt verläuft, läßt sich

<sup>4)</sup> H. Bredereck u. Mitarbeiter, Chem. Ber. 92, 837 [1959].

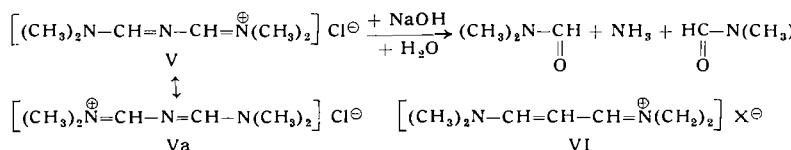
<sup>5)</sup> Vgl. auch Z. Arnold u. F. Šorm, Chem. Listy 51, 1082 [1957] und Ch. Jutz, Chem. Ber. 91, 850 [1958].

<sup>6)</sup> A. Ostrogovich u. V. Crasu, Gazz. chim. ital. 71, 496 [1941].

der eingangs geschilderte Versuch in seinem Gesamtablauf durch die summarische Gleichung

$(\text{CNCl})_3 + 6 (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{O} \rightarrow 3 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl} + 3 \text{CO}_2$

beschreiben<sup>7)</sup>. Die Ermittlung der Konstitution für die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$  wurde dadurch erleichtert, daß aus dem Salz mit wässriger Natronlauge neben  $\text{NaCl}$  nur Ammoniak und Dimethylformamid entsteht. Aus diesem Grund



konnte auf die Konstitution eines 3-Dimethyl-amino-2-azaprop-2-en-1-yliden-dimethylammoniumchlorids (V) geschlossen werden. Die Resonanz  $\text{V} \leftrightarrow \text{Va}$  trägt der hohen Stabilität des Salzes Rechnung. Damit kommt eine Analogie des neuen Salzes zu den von W. T. Simpson<sup>8)</sup> und von Z. Arnold<sup>9)</sup> dargestellten 3-Dimethylaminoprop-2-en-1-yliden-dimethylammoniumsalzen VI zum Ausdruck, die auch bei späteren Syntheseversuchen mit dem Salz V beobachtet wurde. Diese Analogie der beiden Salze V und VI zeigt sich deutlich in der großen Ähnlichkeit der IR-Spektren (Abb. 1).

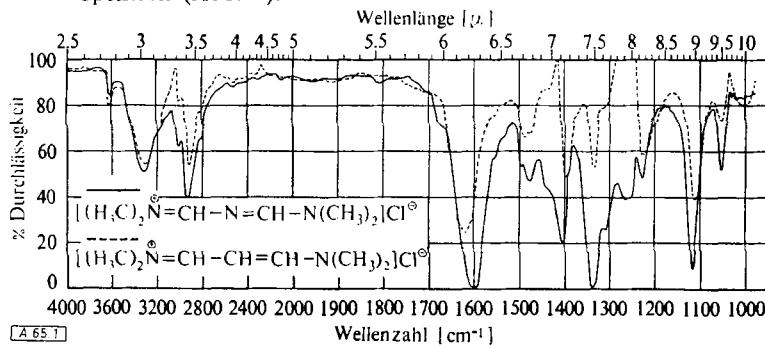


Abb. 1. IR-Spektren der Verbindungen V und VI

Der Vergleich der UV-Spektren<sup>9a</sup>) beider Salze (Abb. 2) zeigt, daß das Absorptionsmaximum des Salzes V gegenüber dem des Salzes VI um 386 Å hypsochrom verschoben

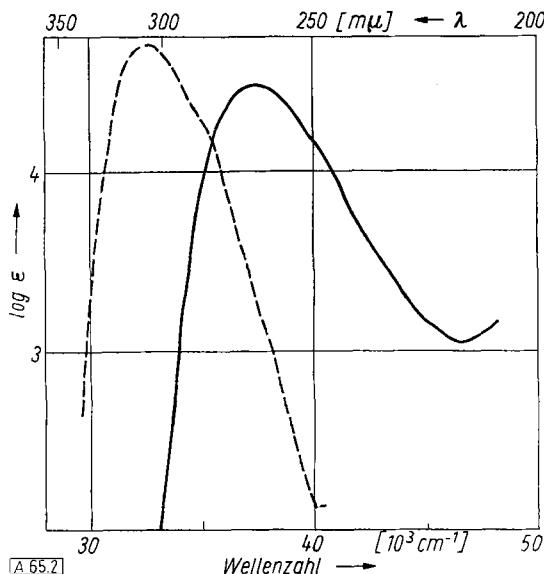


Abb. 2. UV-Spektren der Verbindungen V (---) und VI (—)

<sup>7)</sup> DBP-Anm. F 30129 1Vb/12 o [1959], Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: H. Gold.

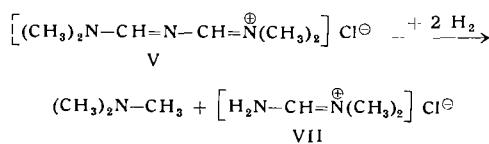
<sup>8)</sup> W. T. Simpson, J. Amer. chem. Soc. 71, 754 [1949].

<sup>9)</sup> Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 764 [1959].

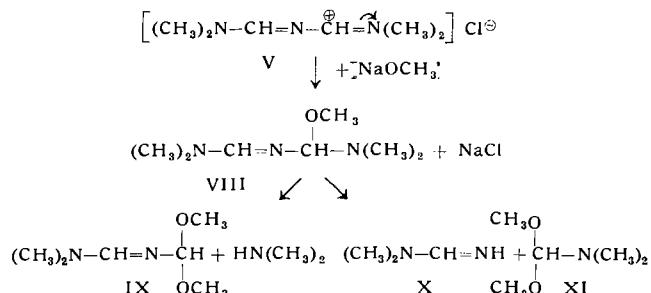
<sup>9a)</sup> Prof. Dr. M. Pestemer danke ich für Aufnahme und Diskussion der Spektren.

ist. Nach der von H. Kuhn<sup>10)</sup> theoretisch fundierten Regel ruft der Ersatz einer mittleren Methingruppe in einem Polymethinfarbstoff durch ein Aza-N-Atom eine solche hypsochrome Verschiebung hervor, wenn zwischen dieser mittleren Methingruppe und den endständigen N-Atomen eine ungerade Anzahl von Methingruppen steht. Eine bathochrome Verschiebung tritt auf, wenn diese Anzahl gerade ist. In dem neuen Dimethylamino-2-azaprop-2-en-1-ylidendimethylammoniumchlorid (V) liegt mit einer Methingruppe das bisher unbekannte Anfangsglied dieser Reihe vor.

Bei der katalytischen Hydrierung von V in Alkohol in Gegenwart von Raney-Nickel nimmt das Doppelbindungssystem 2 Mol  $\text{H}_2$  auf unter Aufspaltung in Trimethylamin und Dimethyl-formamidiniumchlorid (VII).

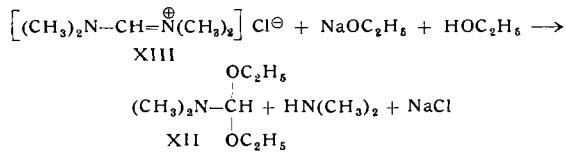


Beim Behandeln der methanolischen Lösung mit Na-Methylat wird V in Acetal- und Aminkomponenten aufgespalten, was durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden kann:



Nach dem Abtrennen des  $\text{NaCl}$  und dem Abdestillieren von Methanol und Dimethylamin unter verminderterem Druck, wobei auch das niedrigsiedende Dimethylformamid-dimethylacetal (XI) übergeht, bleibt ein Gemisch zurück, aus dem N,N-Dimethyl-formamidin (X) als Hydrochlorid gefällt und aus dem das Dimethylacetal des N-Formyl-N'.N'-dimethyl-formamidins (IX) destilliert werden kann.

Das auf diese Weise gewonnene Dimethylformamid-dimethylacetal (XI) entspricht in seinen Eigenschaften dem von H. Meerwein<sup>11)</sup> erstmals beschriebenen Dimethyl-formamid-diäthylacetat. Das Acetal IX, das als Aza-Isoleges des Dimethylamino-acrolein-dimethylacetals aufzufassen ist, zeigt die gleiche Reaktionsfähigkeit wie eine acetalisierte N-Formylverbindung<sup>11a)</sup>. Mit der Alkoholyse des Aza-Salzes V ist gleichzeitig eine einfache und bequeme Methode zur Herstellung der Dimethylformamid-acetale gegeben. Wesentlich einfacher ist die Alkoholyse des Tetramethyl-formamidiniumchlorids (XIII)<sup>12)</sup>, denn hier entsteht als Nebenprodukt nur Dimethylamin, das bei der Destillation nicht stört.



<sup>10)</sup> H. Kuhn, Helv. chim. Acta 34, 2371 [1951]; Chimia 4, 203 [1950]; Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 16, 169 [1958]; 17, 404 [1959].

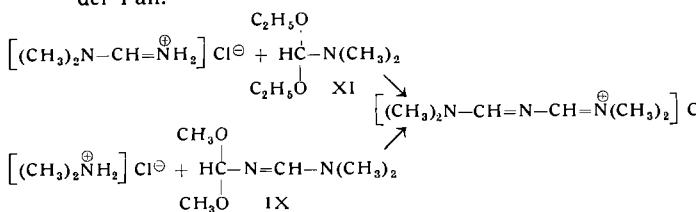
<sup>11)</sup> H. Meerwein, Angew. Chem. 71, 530 [1959].

<sup>11a)</sup> Prof. Dr. H. Meerwein danke ich für private Mitteilungen.

<sup>12)</sup> Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 760 [1959].

Die Destillation der Mischung aus dem Acetal IX und Dimethyl-formamidin (X) bereitet Schwierigkeiten, weil die Komponenten unter Abspaltung von Alkohol zu rotbraunen Ölen reagieren.

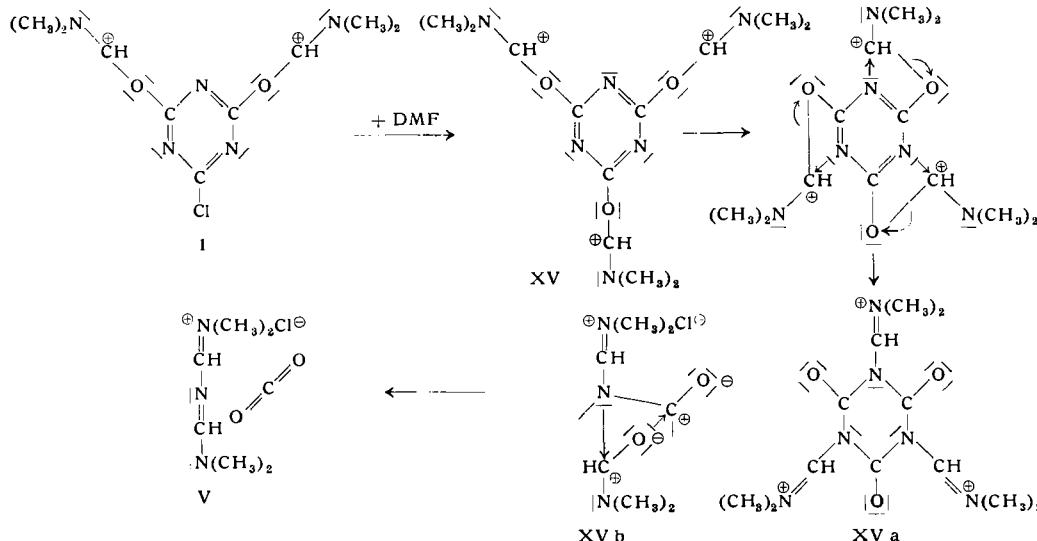
Die Spaltung des Aza-Salzes V in die reaktionsfähigen Acetale IX und XI und in Aminkomponenten ließ vermuten, daß diese Komponenten zusammen mit HCl wieder zu V zusammengefügt werden können. Dies ist in der Tat der Fall.



Wie mit Dimethylformamid reagiert Cyanurchlorid auch mit anderen Formylverbindungen sekundärer Amine unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung und Bildung von Aminoaza-propenyliden-ammoniumsalzen der allgemeinen Formel XIV (vgl. Tabelle 1). Dabei ist die Reaktionsfähigkeit der Formylverbindungen jedoch verschieden und die Isolierung eines Primärradduktes nur in wenigen Fällen, z. B. beim N-Formylpyrrolidin, dann möglich, wenn die Umsetzung in einem Verdünnungsmittel wie Benzol oder Äthlenchlorid ausgeführt wird. Daß eine Reaktion stattfindet, läßt sich immer an einer teilweise recht stürmischen  $\text{CO}_2$ -Entwicklung erkennen. Mit Cyanurbromid, Cyanurfluorid und Chlorcyan konnten ähnliche verlaufende Reaktionen nicht beobachtet werden.

### Bildungsweise

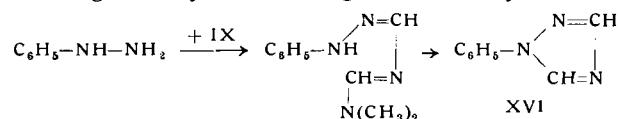
Der Bildungsmechanismus der Azapropenyliden-ammoniumsalze kann auf Grund des nahezu quantitativen Verlaufs der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Dimethylformamid nur einfach sein und schließt die Bildung freier



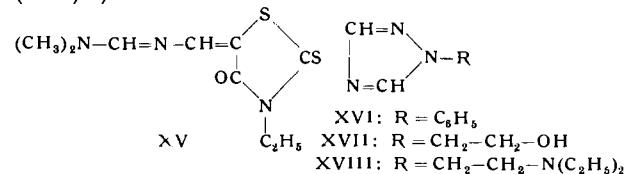
Ionen oder Radikale mit Sicherheit aus. Es kann angenommen werden, daß sich bei der Umsetzungstemperatur von 60 °C aus dem bei 30 °C zunächst gebildeten 2:1-Addukt I unter weiterer Aufnahme von 1 Molekül Dimethylformamid ein 3:1-Addukt (XV) bildet. Dieses lagert sich nun in einem gleitenden Ladungsaustausch in das Triazintrion-Derivat XVa um. Wenn sich nun den polarisierten CO-Gruppen des Triazintrion-Ringes Dimethylformamid in seiner polarisierten Form nähert (XVb; das Formelbild gibt wegen der Symmetrie des Moleküls nur  $\frac{1}{3}$  wieder), so können durch Ladungsverschiebung  $\text{CO}_2$  und V entstehen.

### Synthesen

Das Aza-Salz V ermöglicht neuartige Synthesen. In ihm liegen sowohl Dimethylformamid und N-Formyl-N'.N'-dimethylformamidin als auch N-Formylformamid in reaktionsfähiger Form vor. Reaktionsfähige Formen des Dimethylformamids kennt man bereits in seinen Acetalen und im Tetramethyl-formamidiniumchlorid. Mit ihrer Hilfe lassen sich Orthoester der Ameisensäure synthetisieren. Mit dem neuen Salz V und den daraus mit Alkoholaten erhältlichen Acetale des N-Formyl-N'.N'-dimethylformamidins (IX) gelingt es, die Gruppierungen  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2$  bzw.  $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2$  einzuführen. So reagiert das Acetal IX ebenso wie Dimethylformamid-diäthylacetal mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen; mit N-Äthylrhodanin

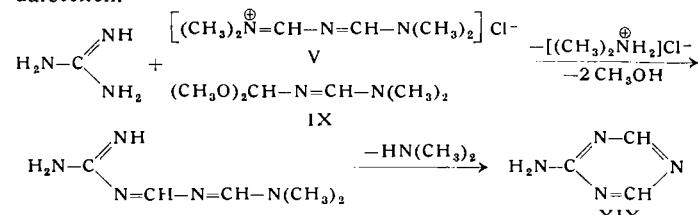


bildet sich leicht das gut kristallisierte Kondensationsprodukt XV. Bei dem Versuch, das Phenylhydrazone des Formyl-dimethyl-formamidins aus Phenylhydrazin und dem Acetal IX darzustellen, bildet sich unter Dimethylamin-Abspaltung und Ringschluß 1-Phenyl-1,3,5-triazol (XVI)<sup>13</sup>.



Die gleiche Reaktion gelang mit 2-Hydroxy-äthylhydrazin und 2-Diäthylamino-äthylhydrazin. Die Hydrochloride der Triazole XVI, XVII und XVIII bilden sich glatt und leicht beim Erwärmen einer Mischung aus dem Hydrazin mit dem Aza-Salz V.

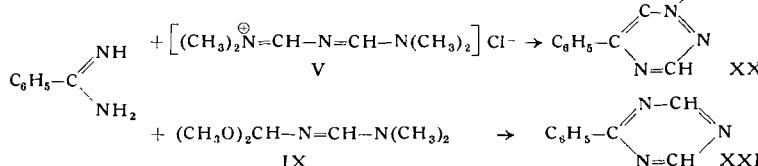
Aus Guanidin und dem Aza-Salz V bzw. dem Acetal IX läßt sich in einfacher Weise 2-Amino-1,3,5-triazin (XIX)<sup>14</sup> darstellen.



<sup>13</sup>) G. Pellizzari, Gazz. chim. ital. 24 II, 227 [1894].

<sup>14</sup>) Vgl. H. Bredereck u. Mitarbeiter, Angew. Chem. 71, 774 [1959].

Aus Benzamidin ist es möglich, je nach den Reaktionsbedingungen, ein Mono- und ein Diphenyltriazin zu gewinnen. 2-Phenyl-1,3,5-triazin (XX)<sup>15</sup>) bildet sich vorzugsweise, wenn das Acetal IX eingesetzt wird, und 2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin (XXI)<sup>16</sup>) entsteht beim Zusammenschmelzen von Benzamidin mit dem Aza-Salz V.



## Experimenteller Teil

### Cyanurchlorid-Dimethylformamid(2:1)-Addukt (I)

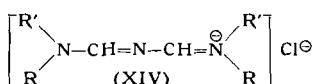
184,4 g Cyanurchlorid (1 Mol) werden in 600 ccm Dimethylformamid bei 20 °C gelöst und die klare Lösung unter Kühlen mit Eiswasser (10 °C) gerührt. Die Kristallisation beginnt bereits nach 30 min. Nach 6 h wird der dicke Kristallbrei mit 600 ccm kaltem Dioxan verdünnt, abgesaugt, zweimal mit je 200 ccm kaltem Dioxan und dann noch dreimal mit je 300 ccm absol. Äther auf dem Filter gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Aktivkohle und NaOH erhält man 320 g (= 96,8 %) des Adduktes I als farbloses Kristallpulver.  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NH}} = 3330 \text{ cm}^{-1}$  und  $2900 \text{ cm}^{-1}$  (s),  $\lambda_{\text{max}} = 250$  und  $314 \mu\text{m}$ .

### 3-Dimethylamino-2-azaprop-2-en-1-yliden-dimethylammoniumchlorid (V)

184,4 g Cyanurchlorid (1 Mol) werden in 600 ccm Dimethylformamid gelöst. Nach 10 min beginnt die Reaktion. Durch zeitweiliges Küheln mit Eiswasser hält man die Temperatur bei 50 bis 60 °C. Der zunächst ausgefallene Niederschlag des Adduktes I geht im Verlauf der exothermen Reaktion und unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (insgesamt 67 Liter) wieder in Lösung. Nach 90 min ist die Reaktion beendet. Der beim Abkühlen entstandene Kristallkuchen wird mit 500 ccm Aceton verrührt, bei 15 °C abgesaugt, auf dem Filter mit Aceton gewaschen und im Vakuum über Aktivkohle und NaOH getrocknet. Man erhält 426 g (= 87 %) des Aza-Salzes V als nahezu farbloses, hygroskopisches Kristallpulver ( $\text{Fp} = 103^\circ\text{C}$ ).  $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NH}} = 3330 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 268 \mu\text{m}$ .

### 3-Phenylmethylamino-2-azaprop-2-en-1-yliden-phenylmethylammoniumchlorid

Die Lösung von 92 g Cyanurchlorid (0,5 Mol) in 424 g N-Formylmethylanilin (ca. 3,1 Mol) wird auf 100–120 °C erwärmt. Wenn die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (36 Liter) aufgehört hat, wird abgekühlt, abgesaugt und das Salz mit Aceton gewaschen. Ausbeute: 215 g (= 50 %). Goldgelbe im UV blau fluoreszierende Kristalle ( $\text{Fp} = 204^\circ\text{C}$ ). Pikrat (aus Alkohol):  $\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$ .



R	R'	Fp [°C]	Ausb. [%]	Pikrat Fp [°C]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	103	86	137
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94	76	102
CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	155	40	117
—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —		145	68	174
—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —CH <sub>2</sub> —		124	72	126
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —		110	67	154

Tabelle 1

Die anderen in Tabelle 1 aufgeführten Aza-propenyliden-ammonsäalte XIV wurden analog dargestellt. Verläuft die Reaktion mit geringer Ausbeute, so bleibt das Salz meist gelöst und muß durch vorsichtige Zugabe von Dioxan, Aceton oder Essigester zur Kristallisation gebracht werden.

<sup>15</sup>) F. C. Schaefer u. G. D. Peters, J. Amer. chem. Soc. 81, 1473 [1959].

<sup>16</sup>) F. Kraft u. G. Koenig, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2383 [1890].

Dimethylformamid-dimethylacetal (XI) und Dimethylacetal des N-Formyl-N'-N'-dimethylformamidins (IX)

In eine Lösung von 92 g Natrium in 1,6 Liter Methanol werden bei 20 °C 634,6 g Aza-Salz V (4 Mol) eingetragen. Nach 48 h Stehen wird die durch Abdrücken in der Drucknutsche erhaltene methanolische Lösung bei 40–60 °C Badtemperatur und 70 Torr eingedampft. Die Fraktionierung des in Kühlfallen bei –10 °C und –40 °C aufgefangenen methanolischen Destillats über eine gute Kolonne, erbrachte 60 g Dimethylformamid-dimethylacetal (XI,  $K_p$ <sub>760</sub> 107–108 °C,  $n_D^{20} = 1,3988$ ,  $d^{20} = 0,8990$ ). Aus dem vom Methanol befreiten Alkoholysenprodukt konnten bis  $K_p$  65 °C (Badtemperatur bis 170 °C) 250 g herausdestilliert werden; als Rückstand blieben 110 g eines braunen zähnen sich zerstzenden Produktes. Die Rektifikation des Destillats ergab 150 g Dimethylacetal IX ( $K_p$ <sub>14</sub> 98 °C,  $n_D^{20} = 1,4649$ ).

Das Kondensationsprodukt XV des Acetals IX mit N-Äthylrhodanin entsteht aus molaren Mengen der Komponenten bei 50–70 °C. Aus Methanol orangerote Nadeln ( $F_p$  178 °C).

### Dimethylformamid-diäthylacetal (XII)

136,5 g Tetramethyl-formamidiniumchlorid (1 Mol) werden in eine Lösung von 23 g Natrium in 650 ccm absol. Alkohol eingetragen. Nach 16 h Stehen bei 20 °C wird das alkoholische Filtrat über eine gute Kolonne vom Alkohol befreit und der Rückstand ohne Kolonne destilliert. Man erhält 100 g (= 68 %) des Acetals XII ( $K_p$ <sub>760</sub> 133,5 °C,  $n_D^{20} = 1,4080$ ).

### 1-Phenyl-1,2,4-triazol (XVI)

163,7 g Aza-Salz V (1 Mol) und 108 g Phenylhydrazin (1 Mol) werden verrührt und auf 60 °C erwärmt. Die Reaktion ist dann exotherm; das entweichende Dimethylamin kann in mit Eiswasser gekühltem Alkohol aufgefangen werden. Nach 30 min bei 90 °C haben sich 40 g Dimethylamin gebildet. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und destilliert. Man erhält 112 g (= 77 %) Triazol XVI ( $K_p$ <sub>17</sub> 150–160 °C, Lit.<sup>13</sup>):  $K_p$  266 °C; Pikrat:  $F_p$  160–161 °C).

### 1-(2-Hydroxyäthyl)-1,2,4-triazol (XVII)

76 g 2-Hydroxy-äthylhydrazin (1 Mol) werden mit 163,7 g Aza-Salz V vermischt. Unter heftiger Reaktion entwickelt sich sofort Dimethylamin. Man hält noch 1 h bei 100 °C, verdünnt mit Methanol, neutralisiert mit 1 Mol Na-Alkoholat und dampft die methanolische Lösung ein. 70 g (= 62 %) Triazol XVII gehen bei 170–171 °C (Destillat erstarrt) über. Pikrat (aus Alkohol):  $F_p$  108–109 °C.

### 1-(2-Diäthylaminoäthyl)-1,2,4-triazol (XVIII)

131,2 g 2-Diäthylamino-äthylhydrazin (1 Mol) werden mit 163,7 g Aza-Salz V (1 Mol) analog umgesetzt. Durch Destillation werden 84 g (= 50 %) Triazol XVIII vom  $K_p$ <sub>12</sub> 123–126 °C isoliert.

### 2-Amino-1,3,5-triazin (XIX)

108 g Na-Methylat (2 Mol) werden in 800 ccm absol. Alkohol gelöst. Dazu gibt man bei 0–5 °C 90 g Guanidincarbonat (1 Mol) und 163,7 g Aza-Salz V (1 Mol) und kocht 5 h unter Rückfluß. Wenn die heiße Lösung vom Kochsalz in der Drucknutsche getrennt wird, kristallisiert aus dem Filtrat 50 g (= 52 %) 2-Amino-1,3,5-triazin (XIX).  $F_p$  233 °C, Lit.<sup>14</sup>):  $F_p$  226 °C; Pikrat:  $F_p$  194 bis 195 °C.

### 2-Phenyl-1,3,5-triazin (XXI)

23 g Natrium werden in 400 ccm Methanol gelöst, 163,7 g Aza-Salz V und 120 g Benzamidin (1 Mol) zugegeben. Man läßt 2 Tage bei 20 °C stehen und destilliert das Methanol der geklärten methanolischen Lösung bei 40–60 °C und 70 Torr ab. Beim Eingießen des zurückbleibenden Öles in 600 ccm Wasser fallen 80 g (= 50 %) 2-Phenyl-1,3,5-triazin vom  $K_p$ <sub>760</sub> 265–280 °C,  $F_p$  68 °C (Lit.<sup>15</sup>):  $F_p$  = 63–65 °C aus.

### 2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin (XXI)

120 g Benzamidin (1 Mol) und 163,7 g Aza-Salz V werden im Wasserbad bei 60 °C zusammengekümmelt. Man hält 30 min bei 60 °C und 30 min bei 90 °C. Beim Eingießen der Schmelze in 400 ccm Wasser fallen 95 g (= 40 %) 2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin als schnell erstarrendes Öl aus. Aus Alkohol Nadeln vom  $F_p$  76–77 °C (Lit.<sup>16</sup>):  $F_p$  75 °C. Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich geringe Mengen 2-Phenyl-1,3,5-triazin (XXI) isolieren.

Eingegangen am 1. August 1960 [A 65]